



TITLE:

16.溶液内励起分子の電荷移動反応 (化学反応の基礎的諸問題,基研研究 会報告)

AUTHOR(S):

又賀, 昇

CITATION:

又賀, 昇. 16.溶液内励起分子の電荷移動反応(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(1): A37-A39

ISSUE DATE:

1972-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88431>

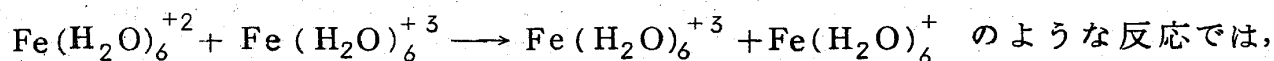
RIGHT:

16. 溶液内励起分子の電荷移動反応

阪大 基礎工 又 賀 昇

励起状態における電荷移動過程は、光酸化、光還元反応の基礎として、また、光合成の初期過程に関連して重要である。

強く水和した金属イオン間の電子移動反応の場合、例えば、



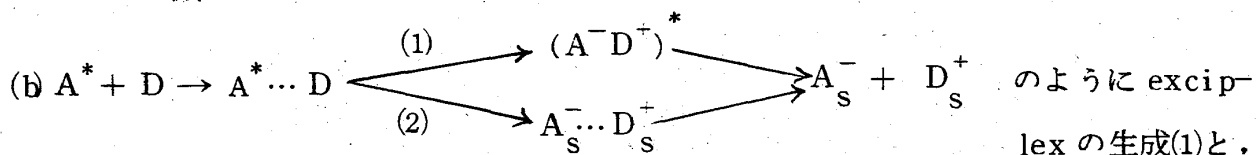
solvation stateのreorganizationのためにかなり大きな活性化エネルギーを要し反応はかなりおそいが、 $A^* + D \rightarrow A^* \cdots D \rightarrow A^- \cdots D^+ \rightarrow A^- + D^+$ のような中性分子の励起状態における電子移動では、encounter complex $A^* \cdots D$ における電子移動過程そのものは極めてはやいと考えられる。最近、exciplexを形成する系や、基底状態でも一応安定な弱いEDA錯体の励起状態における種々の動的過程（電子移動、立体構造の変化、intersystem crossing、イオン解離等）について詳しい実験的研究が主としてレーザー光パルスによって行われ、電子移動は、実際に非常に速い過程であることが明らかにされて来ている。

encounter complexにおける電子移動過程は、励起エネルギーの分子間移動や、internal conversion等の無輻射過程と類似のものと考えてもよいであろう。very weak interactionのmechanismによる励起移動¹⁾では、相互作用の大きさ β は振動準位の巾よりも小さいが、これと同様のmechanismと考えられる電子移動の遷移確率 $k_t \sim 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ 程度と思われ、振動緩和とcomparable かややおそい程度と思われる。 $k_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta|^2 \rho$ とした場合、 β はたとえば、始状態 $\Phi(A^* \cdots D)$ と終状態 $\Phi(A^- \cdots D^+)$ でCoulomb相互作用のハミルトニアンを はさんで与えられると考えられる²⁾が、この点は今後さらに検討を要する。

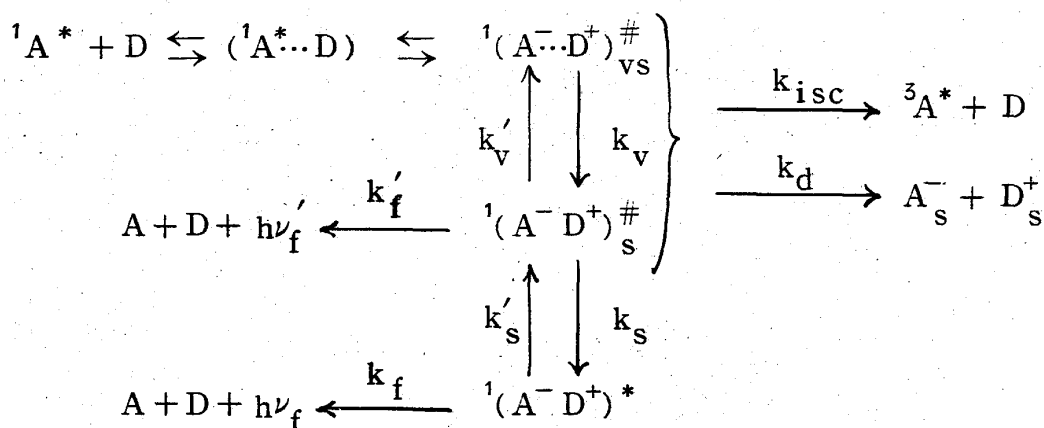
芳香族炭化水素とアミンのexciplexについて、そのけい光寿命(τ)とけい光量子収率(η)に対する溶媒の極性の効果は、収率は溶媒の極性の増加とともに大きく減少するが、寿命はごくわずかしこ減少しないということであった。^{3),4)}これに対する説明としては、(a) exciplexと溶媒の相互作用により、溶媒の極性の増大とともにexciplexの電子構造は強く溶媒和されたイオン対に似て来てけい光輻射遷移確率 k_f が減少し、無輻射遷

又賀 昇

移確率 k_i は増大する。 $\eta = k_f / (k_f + k_i) = k_f \tau$ で, k_f の減少の程度だけ η の方が大きく減少する。³⁾



電子移動反応による励起状態の失活(2)が同時に起り, 溶媒の極性の増大とともに(2)の割合が増すと考える。⁴⁾ レーザー光パルスによる詳しい研究の結果, (a)の mechanism がどの程度効いているかはまだ不明であるが, (b)と類似の mechanism が存在することは明らかになった。主として, レーザー光パルスによる励起によって, 反応中間体の吸収スペクトルの測定や, イオン種による電導度の測定等により, 大体次のような過程が考えられている。^{5, 6)} $^1(A^- \cdots D^+)^{\#}_{vs}$ は電子移動した直後の, 振動緩和 (k_v) や溶媒の



配向緩和 (k_s) のまだ起っていない状態であり, k'_v, k'_s はそれらの緩和の逆の活性化過程である。 $^1(A^- D^+)^*$ が, そのけい光が通常観測されている exciplex である。

intersystem crossing k_{isc} やイオン解離 k_d が緩和してしまうよりも前に, 速かに起ることが明かになった。

基底状態でも一応安定な錯体の励起状態については, 特に, テトラシアノベンゼン (TCNB) と芳香族炭化水素の錯体について詳しい研究が行われている。TCNB-ベンゼン, TCNB-トルエン等について, そのけい光状態の吸収スペクトルの測定⁸⁾ やけい光の時間分割スペクトルの測定⁹⁾ 等の研究の結果, 次のようなことが明らかになった。すなわち, これらの錯体の光励起の直後の励起 Franck-Condon (F.C) 状態と励起平衡 (e.q.) 状態 (けい光状態) では, その立体構造も電荷移動の程度もかなり異

なり, F.C. 状態で数10%なのが e.q. 状態では100%近い電荷移動になる。また, このように極性の強い電子構造であることから予想されるように, T CNB 錯体は極性溶媒中では, 励起一重項状態からのイオン解離がみられる。¹⁰⁾ e.q. 状態は100%近い電荷移動構造であるため溶媒の配向分極により大きく安定化され大きなけい光のストークスシフトを示すが, 低温剛性溶媒中ではそのようなことはない。しかし, 低温でも, けい光状態はやはり100%近い電荷移動構造である。さらに77°Kの剛性溶媒中における詳しい研究の結果, 錯体のりん光状態(三重項状態)は, けい光状態からの inter-system crossing によって生成するのではなく, 励起 F.C. 状態から直接生成することが明らかになった。¹¹⁾

references

- 1) Th. Förster, Modern Quantum Chem., part III, p.93, ed. by O. Sinanoglu, Academic Press, New York, 1965.
- 2) N. Mataga and O. Tanimoto, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 15, 111 (1969)
- 3) N. Mataga, T. Okada and N. Yamamoto, Chem. Phys. Letters, 1, 119 (1967)
- 4) H. Kniible, K. Röhlig, F. P. Schäfer and A. Weller, J. Chem. Phys. 47, 1184 (1967)
- 5) C. R. Goldschmidt, R. Potashnik and M. Ottolenghi, J. Phys. Chem. 75, 1025 (1971)
- 6) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, No. 3, 1972
- 7) N. Mataga and Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., 91, 3144 (1969)
- 8) H. Masuhara and N. Mataga, Chem. Phys. Letter, 6, 608 (1970)
- 9) K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Chem. Phys. Letters, 8, 108 (1971)
- 10) H. Masuhara, M. Shimada and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3316 (1970)
- 11) H. Masuhara, N. Tsujino and N. Mataga, Chem. Phys. Letters in press.